

1/1 - (C) WPI / DERWENT

AN - 1993-383661 [48]

AP - JP19920115240 19920409

PR - JP19920115240 19920409

TI - Active energy-curable resin compsn. for paper - comprises urethane - vinyl:ether cpd., diluent e.g. tri:ethylene glycol di:vinyl:ether and optical cationic polymerisation catalyst e.g. poly:aryl:sulphonium complex salt

IW - ACTIVE ENERGY CURE RESIN COMPOSITION PAPER COMPRISE URETHANE VINYL

ETHER COMPOUND DILUTE TRI ETHYLENE GLYCOL DI VINYL ETHER OPTICAL CATION POLYMERISE CATALYST POLY ARYL SULPHONIUM COMPLEX SALT

PA - (NIPK ) NIPPON KAYAKU KK

PN - JP5287696 A 19931102 DW199348 D21H19/24 004pp

IC - C08F2/46 ; C08F2/50 ; C08F299/06 ; C09D4/00 ; C09D175/14 ; D21H19/24 ; D21H25/00

AB - J05287696 An active energy-curing resin compsn. for paper contains (A) urethane vinylether cpd., (B) diluent and (C) optical cationic polymerisation catalyst.

- Cpd. (A) is pref. e.g., reaction prod. of polols, e.g., ethyleneglycol, 1,4-butanediol or polyesterpolyol, organic polyisocyanates, e.g., hexamethylenediisocyanate or tolylenediisocyanate and OH gp.-contg. vinylether cpds., e.g., 2-hydroxyethylvinylether or 1,4-butanediol monovinylether. Diluent(B) is, e.g., triethyleneglycol divinylether, polyethyleneglycol divinylether or trimethylolpropane trivinylether. Catalyst(C) is, e.g., polyarylsulphonium complex salts.

- The resin pref. comprises 100 pts. wt. of (A), 50-1000 pts. wt. of (B) and 0.1-10, pref. 0.5-5 pts. wt., based on 100 pts. wt. of (A)+(B), of (C). The resin compsn. opt. contains epoxy resin, acrylate cpds., a photopolymerisation initiator, etc..

- USE/ADVANTAGE - The resin compsn. is useful for coating paper. The resin compsn. is quickly cured with an active energy rays and the cured matter has good glossiness folding properties and adhesiveness.

- In an example, a resin compsn. was prepared from 35 pts. wt. 'VECTOMER 2010'(RTM: urethane vinylether cpd. having viscosity of 710 poise at 65 deg. C), 15 pts. t. 'VECTOMER 2020'(RTM: urethane vinylether cpd. having viscosity of 590 poise at 65 deg. C), 40 pts. wt. triethyleneglycol divinylether, 10 pts. wt. bis(4-vinyloxybutyl)isophthalate and 1.6 pts. wt. 'SP-170'(RTM: an optical cationic polymerisation catalyst). The compsn. obtd. was applied on an aq. ink-applied paper by an offset printing machine and cured by a metal halide lamp of 80 W/m2. The coated film has good glossiness, folding properties and adhesiveness. (Dwg.0/0)

1/1 - (C) WPI / DERWENT

AN - 1993-383661 [48]

AP - JP19920115240 19920409

PR - JP19920115240 19920409

TI - Active energy-curable resin compsn. for paper - comprises urethane -

This Page Blank (uspto)

vinyl:ether cpd., diluent e.g. tri:ethylene glycol di:vinyl:ether and optical cationic polymerisation catalyst e.g. poly:aryl:sulphonium complex salt

IW - ACTIVE ENERGY CURE RESIN COMPOSITION PAPER COMPRISE URETHANE VINYL

ETHER COMPOUND DILUTE TRI ETHYLENE GLYCOL DI VINYL ETHER OPTICAL CATIONIC POLYMERISE CATALYST POLY ARYL SULPHONIUM COMPLEX SALT

PA - (NIPK ) NIPPON KAYAKU KK

PN - JP5287696 A 19931102 DW199348 D21H19/24 004pp

ORD - 1993-11-02

IC - C08F2/46 ; C08F2/50 ; C08F299/06 ; C09D4/00 ; C09D175/14 ; D21H19/24 ; D21H25/00

FS - CPI

DC - A25 A82 F09 G02

AB - J05287696 An active energy-curing resin compsn. for paper contains (A) urethane vinylether cpd., (B) diluent and (C) optical cationic polymerisation catalyst.

- Cpd. (A) is pref. e.g., reaction prod. of polols, e.g., ethyleneglycol, 1,4-butanediol or polyesterpolyol, organic polyisocyanates, e.g., hexamethylenediisocyanate or tolylenediisocyanate and OH gp.-contg. vinyl ether cpds., e.g., 2-hydroxyethylvinyl ether or 1,4-butanediol monovinyl ether. Diluent(B) is, e.g., triethyleneglycol divinyl ether, polyethyleneglycol divinyl ether or trimethylolpropane trivinyl ether. Catalyst(C) is, e.g., polyarylsulphonium complex salts.

- The resin pref. comprises 100 pts. wt. of (A), 50-1000 pts. wt. of (B) and 0.1-10, pref. 0.5-5 pts. wt., based on 100 pts. wt. of (A)+(B), of (C). The resin compsn. opt. contains epoxy resin, acrylate cpds., a photopolymerisation initiator, etc..

- USE/ADVANTAGE - The resin compsn. is useful for coating paper. The resin compsn. is quickly cured with an active energy rays and the cured matter has good glossiness folding properties and adhesiveness.

- In an example, a resin compsn. was prepared from 35 pts. wt. 'VECTOMER 2010'(RTM: urethane vinylether cpd. having viscosity of 710 poise at 65 deg. C), 15 pts. t. 'VECTOMER 2020'(RTM: urethane vinylether cpd. having viscosity of 590 poise at 65 deg. C), 40 pts. wt. triethyleneglycol divinyl ether, 10 pts. wt. bis(4-vinyloxybutyl)isophthalate and 1.6 pts. wt. 'SP-170'(RTM: an optical cationic polymerisation catalyst). The compsn. obtd. was applied on an aq. ink-applied paper by an offset printing machine and cured by a metal halide lamp of 80 W/m<sup>2</sup>. The coated film has good glossiness, folding properties and adhesiveness. (Dwg.0/0)

This Page Blank (uspl.)

This Page Blank (uspl.)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287696

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 21 H 19/24				
C 08 F 2/46	MD V	7442-4 J		
2/50	MD Q	7442-4 J		
		7199-3 B	D 21 H 1/34	L
		7199-3 B	1/48	

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-115240

(22)出願日 平成4年(1992)4月9日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 横島 実

茨城県取手市井野2291

(54)【発明の名称】 紙用活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】硬化性に優れ、硬化物が光沢、折り曲げ性、密着性等に優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】ウレタンビニルエーテル化合物(A)、希釈剤(B)及び光カチオン重合触媒(C)を含むことを特徴とする紙用活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ウレタンビニルエーテル化合物（A）、希釈剤（B）及び光カチオン重合触媒（C）を含むことを特徴とする紙用活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載の樹脂組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は紙のコーティング用として有用な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものであり、詳しくは紫外線若しくは電子線等の照射により極めて短時間に硬化し、硬化物の紙への密着性に優れ、折り曲げ時のクラックの発生がなく、紙への光沢付与に優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年活性エネルギー線による硬化性樹脂組成物の研究がさかんに行われており、その中でも印刷インキ、クリアーワニス、塗料、接着剤、レジスト等の分野で実用化が進められている。これらはラジカル重合性を有するモノマー及びプレポリマーと必要に応じて光重合開始剤、有機溶剤、顔料等からなっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線を照射することにより瞬時に硬化するため硬化被膜内に内部応力が生じる。このためこれらの硬化性樹脂組成物を塗布し硬化させたものは、カールしたり、折り曲げるとクラックを生じやすく、密着性が悪く硬化速度も十分ではなく問題である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これらの欠点を改良すべく鋭意研究の結果、硬化速度が速く紙への密着性、折り曲げ性等の加工性に優れ、かつ、光沢の良好な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を発明するに至った。すなわち、本発明は、ウレタンビニルエーテル化合物（A）、希釈剤（B）及び光カチオン重合触媒\*

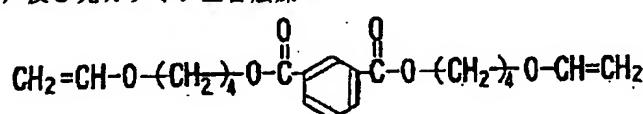
\* (C) を含むことを特徴とする紙用活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びその硬化物、に関する。

【0005】本発明に使用するウレタンビニルエーテル化合物（A）の具体例としては、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジーオール、ネオペンチルグリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類とヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネート類と2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル化合物類との反応物を挙げることができる。これらウレタンビニルエーテル化合物（A）は、例えばポリオール類の水酸基1当量あたり有機ポリイソシアネート類のイソシアネート基好ましくは1. 1～2. 0当量を反応温度好ましくは70～90℃で反応させ、ウレタンオリゴマーを合成し、水酸基含有ビニルエーテル化合物類の水酸基好ましくは1～1. 5当量を反応温度好ましくは70～90℃で反応させて得ることができる。これらウレタンビニルエーテル化合物（A）は市場より容易に入手できる。例えばアライドーシグナルリサーチアンドテクノロジー社製、VECTOMER 2010、VECTOMER 2015、VECTOMER 2020等を挙げることができる。

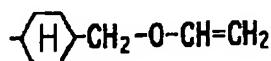
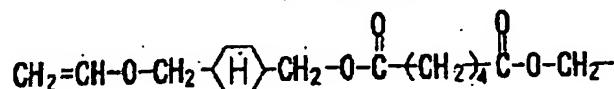
【0006】希釈剤（B）の具体例としては、例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、

## 【0007】

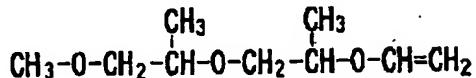
## 【化1】



## ※ ※ 【化2】



## 【0008】

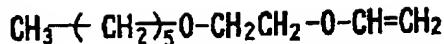


## 【0009】

## 【化3】

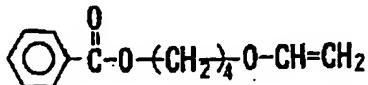
【0010】

【化4】



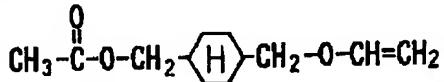
【0011】

【化5】



【0012】

【化6】



【0013】等のビニルエーテルモノマーや有機溶剤（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、等）等を挙げることができる。

【0014】光カチオン重合触媒（C）としては、公知のどのような光カチオン重合触媒でも使用することができる。例えば、ポリアリールスルホニウム錯塩（例えば、3Mカンパニー社製 FC-508、ゼネラルエレクトリック・カンパニー社製 UVE-1014、旭電化（株）製 SP-150、SP-170等）、チバ・ガイギー社製 イルガキュア-261等の市販品を挙げることができる。

【0015】本発明の各成分の使用割合は、（A）成分100重量部当り（B）成分は50～1000重量部が好ましく、特に好ましくは100～500重量部である。（C）成分は（A）+（B）成分の総量100重量部当り0.1～1.0重量部が好ましく、特に好ましくは0.5～5重量部である。

【0016】本発明の樹脂組成物は、各成分（A）、（B）及び（C）を加熱混合、溶解することにより得ることができる。

【0017】本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、エポキシ樹脂（例えば、3,4-エポキシシクロヘキサンメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等）や、アクリレート化合物（例えば、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステルアクリレート、アクリレート反応性单量体等）等を使用することができる。アクリレート化合物を使用する場合には、光重合開始剤（例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキ

表 1

シ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール等）を併用することができる。更に、着色剤、消泡剤、レベリング剤、スリップ剤、つや消し剤、酸化防止剤、光安定剤等の添加剤を併用することができる。本発明の樹脂組成物の硬化物は、常法に従い本発明の樹脂組成物に活性エネルギー線を照射することにより得ることが出来る。活性エネルギー線としては、電子線、紫外線等を使用することが出来る。本発明の樹脂組成物は、紙のコーティング用に特に紙のオーバーコート用に有用である。又、紙用の印刷インキ等にも有用である。

【0018】本発明の樹脂組成物を紙のコーティング用に用いる場合、例えば、印刷インキ又はコート液が印刷又は塗布された紙に本発明の樹脂組成物をロールコーティー、オフセット印刷機、フレキソ印刷機等を用いて好ましくは1～6μの厚さでコートし、溶剤を含んでいる場合は溶剤を除去した後、紫外線又は電子線等を常法により照射することにより硬化皮膜で覆われた紙を得ることが出来る。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例1～5

表1に示す配合組成（数値は重量部である。）に従って紙用活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を配合し、混合、溶解して本発明の樹脂組成物を得た。これを水性インキを塗布した紙にオフセット印刷機で塗布し、これを紫外線照射機のメタルハライドランプ（80w/m<sup>2</sup>、1灯）、距離8cm、速度40m/分で硬化させた。

【0020】評価方法

硬化速度：硬化後の表面タックの有無で判定した。

○・・・タックなし

△・・・タック少々あり

×・・・タックかなりあり

光沢：硬化後の光沢を目視で判定した。

○・・・光沢が優れている

×・・・光沢が不十分

折り曲げ性：硬化後の紙を折り曲げ硬化膜のひび割れで判定した。

○・・・ひび割れなし

△・・・ひび割れ少しあり

×・・・ひび割れかなりあり

密着性：硬化後表面にセロテープを付けて引きはがし硬化皮膜と水性インキ部分とが下地の紙からはがれた場合又はセロテープのみがはがされた場合○、硬化皮膜だけがはがれた場合×とし、△はその中間である。

評価結果を表1に示す。

【0021】

実施例

5

6

	1	2	3	4	5
VECTOMER 2010 *1	35		40	20	
VECTOMER 2015 *2			40		
VECTOMER 2020 *3	15				30
トリエチレングリコールジビニルエーテル	40	30	25		20
ポリ (n=10) エチレングリコールジビニル エーテル		20		30	20
ビス (4-ビニルオキシブチル)					
イソフタレート	10		20	50	
ビス (4-ビニルオキシメチルシクロヘ キシルメチル) グルタレート		10	10		30
トリメチロールプロパントリビニルエーテル			5		
SP-170 *4	1.6		2.0	2.0	2.0
UVE-1014 *5		1.6			
硬化速度	○	○	○	○	△
光沢	○	○	○	○	○
折り曲げ性	○	○	△	○	○
密着性	○	○	○	○	○

【0022】注 \*1 VECTOMER 201  
0 : ALLIEO SIGNAL社製 ウレタンビニル  
エーテル化合物、粘度 (65°C) 710ポイズ  
\*2 VECTOMER 2015 : ALLIED  
SIGNAL社製 ウレタンビニルエーテル化合物、粘  
度 (65°C) 590ポイズ  
\*3 VECTOMER 2020 : ALLIED  
SIGNAL社製 ウレタンビニルエーテル化合物、粘  
度 (65°C) 480ポイズ  
\*4 SP-170 : 旭電化 (株) 製 光カチオン重

合触媒  
\*5 UVE-1014 : ゼネラルエレクトリック・  
カンパニー社製光カチオン重合触媒

【0023】表1から明らかなように本発明の樹脂組成  
物は硬化速度が速く、その硬化物は光沢、折り曲げ性、  
密着性等に優れている。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は硬化速度が速く、  
その硬化物は光沢、折り曲げ性、密着性等に優れ紙用活  
性エネルギー線硬化性樹脂組成物に適する。

#### フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 299/06	MRX	7442-4J		
C 09 D 4/00	PDS	7921-4J		
175/14	PHM	8620-4J		
D 21 H 25/00				